

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310419

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 1 F 7/02 | D | 9040-4G | | |
| C 0 8 K 3/22 | KAE | 7242-4J | | |
| 7/18 | KCL | 7242-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

| | | | |
|----------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-114986 | (71)出願人 | 000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)5月7日 | (72)発明者 | 小川 順 神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8番地 昭和電工株式会社横浜工場内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 寺田 實 |
| | | | |

(54)【発明の名称】 球状コランダム粒子の製造方法及び球状コランダム粒子配合組成物

(57)【要約】

【目的】 カッティングエッジを有しない球状コランダム粒子の製造方法を改良し、それを配合することにより高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物の品質向上を図る。

【構成】 電融アルミナの粉碎品にハロゲン化合物および硼素化合物と共に水酸化アルミニウムを電融アルミナに対する水酸化アルミニウム添加量がアルミニナ換算値で100～300wt%添加し、1000℃～1550℃で加熱処理し、次いで解碎して、単一粒子で最大径35μm以下、平均粒子径5～15μmであるカッティングエッジを有しない球状コランダム粒子を製造する。さらに前記球状コランダム粒子を重量比で80～92%配合することにより、液状高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物の保管時の沈降分離性の低減、シート状ゴム・プラスチック組成物の密着性向上等を図る。

(2)

特開平5-310419

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電融アルミナおよび／または焼結アルミニナの粉碎品に、ハロゲン化合物、硼素化合物、およびアルミニナ水和物のうちの1種または2種以上を添加し、温度1000～1550°Cにおいて加熱処理し、次いで解碎する球状コランダム粒子の製造方法において、電融アルミニナおよび／または焼結アルミニナに対するアルミニナ水和物添加量がアルミニナ換算値で100～300wt%であることを特徴とする球状コランダム粒子の製造方法。

【請求項2】 単一粒子で最大径35μm以下、平均粒子径5～15μmであり、カッティングエッジを有しない形状であり、かつ請求項1記載の球状コランダム粒子を、重量比で80～92%含有することを特徴とする高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は球状コランダム粒子の製造方法と前記球状コランダム粒子を用いた高熱伝導性、低粘度および低熱膨脹率のゴム・プラスチック組成物とに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年電子部品が小型化高容量化するに伴って放熱性の優れたゴム・プラスチック系の絶縁材料の供給要求が増し、その充填剤として熱伝導性が優れたアルミニナ特にコランダム(αアルミニナ)が注目され、溶融シリカまたは結晶性シリカに代わって使用されている。一方、コランダム粒子はモース硬度が大きく、プラスチックやゴムその他の材料に混合充填する際にまたはアルミニナ粒子を充填した複合材料を成形加工する際に、混練・成形加工装置を著しく損傷することが知られている。特にIC、LSI、VLSI等の電子部品の樹脂封止材料の充填剤として、コランダム粒子として良く知られている電融アルミニナまたは焼結アルミニナの粉碎品を利用しようとすると、その鋭いカッティングエッジのため研削または摩耗が激しく且つボンディングワイヤや半導体素子を損傷する恐れがある。かかる欠点は前記樹脂封止材料用に限らず、広く電子部品の電気絶縁用樹脂や構造材料用エンジニアリングプラスチックにアルミニナを充填し熱伝導率と耐摩耗性等を改良する用途においても大きな障害となる可能性がある。

【0003】 そこで公知の方法で製造された電融アルミニナまたは焼結アルミニナの粉碎品に、球状化促進剤として水酸化アルミニウムを5～100wt%（アルミニナ換算、電融アルミニナまたは焼結アルミニナに対する割合）单独で、またはアルミニナの結晶促進剤として公知の他の薬剤を併用添加し、1000～1550°Cの温度において加熱処理し、次いで解碎することを特徴とし、沈降法による平均粒子径は5～35μm、最大粒子径は150μmを超えないカッティングエッジを有しない形状が球状化したコランダム粒子を製造する方法が提案されてい

(2)

2

る。（特開昭62-191420）

また前記各種用途に利用する特開昭62-191420に提案されている球状コランダム粒子を重量比80～92%の範囲で含有する高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物が提案されている。（特開昭63-20340）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記球状コランダムを配合した高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物においては、下記の①、②および③にあるような問題点があるため、一段の高性能化が求められている。特開昭62-191420号公報に記載されており、最大粒子径は150μm以下、平均粒子径は5～35μm、カッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子を用いた場合は、これらの種々の問題点を解決するに到っていない。これらの問題点はいずれも球状コランダム粒子の粒度分布に大きく起因し、特に30μm以上の粒子が存在すると発生しやすい。したがって、粗粒の最大粒径を30μm以下にするため風力分級機または振動篩によって粗粒をカットする方法を採用することは可能であるが、流动性に富んだゴム・プラスチック組成物（以下液状ゴム・プラスチック組成物という）では組成物の粘度が高くなり易い、または樹脂封止剤ではスパイラルフローに代表される流動特性が低下するという問題点がある。

【0005】 ①液状のゴム・プラスチック組成物では、製造終了後から使用するまでの保管中における沈降分離が大きい為、使用前の再搅拌処理が必須となる。したがって粘度が低く、作業性が良く、製造終了後から使用するまでの保管中における沈降分離が少なく使用前の再搅拌による均一化作業が省略出来、作業性に優れたものが求められているが、沈降分離しやすい。

②電気絶縁材料として用いられるシート状組成物では、従来より放熱性を高めるため例えば数mmから約0.5mmまで薄膜化しており、そのために密着性が劣化し、放熱性が低下する。表面の平滑性が優れ、半導体素子との密着性が良好で放熱性に優れたものが求められている。

③半導体の絶縁封止材料用組成物では、従来より高集積化が進み配線が細くなるにつれ、成形時配線を損傷し易くなってしまっており、それが生じ難いものが求められている。したがって本発明の課題は前記の種々の要望を解決し得る球状コランダム粒子の製造方法と該球状コランダム粒子を配合した高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記した現状に鑑み鋭意研究した結果、球状コランダム粒子の製造方法を改良することにより解決し得ることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、

（1）電融アルミニナおよび／または焼結アルミニナの粉碎品にハロゲン化合物、硼素化合物、およびアルミニナ水和

(3)

特開平5-310419

3

物のうちの1種または2種以上を添加し、加熱処理し、次いで解碎する球状コランダム粒子の製造方法において、電融アルミナおよび/または焼結アルミナに対するアルミナ水和物添加量がアルミナ換算値で100～300wt%であることを特徴とする单一粒子で最大径3.5μm以下、平均粒子径5～15μmである球状コランダム粒子の製造方法である。

(2) さらに(1)記載の球状コランダム粒子を、重量比で80～92%含有した高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物とある。以下本発明について詳述する。

【0007】本発明において出発原料として用いられるアルミナ粗粒は、公知の方法で製造される電融アルミナあるいは焼結アルミナのいずれでも良く、電融あるいは焼結アルミナの粉碎品の粒度分布は沈降法による平均粒子径が5μmないし3.5μm、好ましくは10μmないし2.5μmの範囲のもので最大粒子径は15.0μmを超えず、好ましくは7.4μm以下である。平均径が5μm以下の場合は、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られるため本発明を適用する必要がない。また、原料の平均径が、3.5μm以上、あるいは15.0μmより大きな粒子が増えると、粗粒のカッティングエッジの減少が不十分になるため好ましくない。

【0008】また、粗粒の球状化を促進するために予めアルミナ水和物特に水酸化アルミニウムやアルミナ・ゲルあるいは熱反応性の良い微粒アルミナを電融アルミナあるいは焼結アルミナに混合して加熱処理することが有效であることが見出された。経済的な観点からはバイヤー法水酸化アルミニウム(ギブサイト結晶)が好ましくその平均粒子径10μm以下のものが最適である。本発明者等の観測によるとかかる球状化促進剤は、後述する薬剤と相乗的に粗粒アルミナに作用し、不規則的な鋭いカッティングエッジに選択的に吸収され球状化するという驚くべき現象が認められた。さらに副次的な効果として特に水酸化アルミニウムあるいはアルミナゲルのようなアルミナ水和物を添加することにより、熱処理物の集塊の凝集力が弱くなり、一次粒子への解碎が容易になるという特徴が認められた。

【0009】かかる球状化促進剤の最適添加量は、電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉碎品の粒度により異なるが水酸化アルミニウムを添加する場合、100wt%乃至300wt%(アルミナ換算、電融アルミナおよび/または焼結アルミナに対する割合)が好ましい。100wt%以下では、殆どの水酸化アルミニウムが粗粒アルミナに吸収されるため、細粒部を構成するアルミナの比率が小さく、粒度分布が狭いので、ゴム・プラスチックに配合した場合その性能を劣化させる。また300wt%を超えると、吸収されずに残る遊離した微粒アルミナの比率が大きすぎるため、液状組成物の粘度を高めたり、ゴム組成物を硬くする作用があるので好ましくな

4

い。

【0010】熱処理時に添加する薬剤としては、アルミナの結晶成長促進剤として公知の単独または併用されたハロゲン化合物、特にNaF、CaF₂のごとき弗素化合物及び/またはMgF₂、Na_xAlF_y、B₂O₃、H₃BO₃、mNa₂O·nB₂O₃、硼弗素化合物などの硼素化合物が良く、特に弗化物と硼素化合物の併用、もしくは硼弗素化合物が好ましい。薬剤の添加量は、加熱温度、炉内の滞留時間、加熱炉の種類により異なるが効果的な添加濃度は全アルミナ分に対して0.1～4.0重量%であることが認められた。加熱炉の種類としては単窯、トンネル窯、ロータリーキルンのような公知の手段でよく、加熱温度は水酸化アルミニウムなどアルミナ水和物がα-アルミナに実質的に添加する温度、すなわち約1150℃以上であれば発明の目的は達成される。

【0011】特に好ましい加熱処理温度範囲は1350℃以上、1550℃以下である。1550℃以上の温度になると、水酸化アルミニウムの共存下で集塊の凝集力が強くなり、一次粒子への解碎が容易に進まなくなる。加熱炉の滞留時間は加熱温度によって異なるが粒径が球状化するためには、30分以上、好ましくは1時間ないし3時間程度の滞留時間が必要である。かかる方法により、製造された球状アルミナ粒子は、二次凝集粒の形態をとるため、公知の粉碎手段、例えばボールミル、振動ミル、ジェット・ミルなどにより、短時間の解碎を経て所望の粒度分布の球状コランダム粒子が得られる。

【0012】本発明で得られた球状アルミナは、実質的には球状の单一粒子からなり、その粒度分布について30は、最大粒子径は3.5μmに制御される。これ以上の大きさの粒子が混入するとゴム・プラスチックに充填した場合、液状組成物では保管時等に沈降分離しやすく、シート状組成物では表面の平滑性が劣るため、密着性が劣化し結果として放熱性を低下させることから好ましくない。また、平均粒子径は、5～15μmの範囲になるように管理される。15μmを超えるとコランダム粒子の硬度が硬いため、組成物の成形加工機械の摩耗が激しくなり、絶縁封止剤に用いる組成物では半導体素子の損傷を大きくする。一方、5μm以下では、液状組成物の粘度が高くなり、成形し難くなるので好ましくない。

【0013】さて、かかる球状コランダム粒子を配合する対象ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリフェニレン・サルファイドのような熱可塑性エンジニアリングプラスチックや、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性プラスチック、シリコーンゴムなどのエラストマー等が適している。特に、I C、L S I の封止に用いられているエポキシ樹脂、たとえばフェノール・ノボラック型エポキシ、クレゾール・ノボラック型エポキシやシリコーン樹脂、あるいはヒート・

50

(4)

特開平5-310419

5

シンク用途のシリコーン・ゴムが好適のポリマーである。

【0014】上記球状アルミナの充填量の範囲は、重量比で80～90%までが望ましい。80%未満では、 $60 \times 10^{-4} \text{ cal/cm \cdot sec \cdot }^{\circ}\text{C}$ 以上の熱伝導率が得られず、92%を超えると、配合物の可塑流動性が不足し、成形が困難になるからである。なお配合物中には、本発明の主旨を損なわない範囲で難燃剤、アルミナ以外のフィラー、滑剤、離型剤、着色剤を添加することは自由である。

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】市販の焼結アルミナ粉碎品（昭和電工（株）製SRW-1500F、平均粒子径10μm）1000gに微粒の水酸化アルミ（昭和電工（株）製H-42M、平均粒子径1μm）を305.8g（アルミナ換算重量比、20.0wt%）添加し、さらに無水弗化アルミニウムと、硼酸をそれぞれ6.0g（全アルミナ分に対する重量比2wt%）を添加しよく混合した後、1450°Cで3時間焼成し、焼成物を得た。これを振動ボールミル（川崎重工業（株）製SM06アルミナボールとアルミナの比率10）にて30分解碎し、得られた解碎物の粒度を測定した。平均粒子径は8μmで、30μmより大きい粒子は全体の0.03%であった。また、電子顕微鏡写真により形状を観察したが鋭いカッティングエッジではなく球状化していた。この粉碎粉をシリコーンオイル（信越化学工業（株）製KF-96、50cp）100gに対し500gの割合で混合し、オイルコンパウンド（液状組成物）を作成した。表1に示す通りこの時のコンパウンドの粘度は、35poiseであった。また、このコンパウンドをガラス容器に移しかえ、室温で20日保持したが、最下部への沈降は認められなかった。

【0016】【比較例1】実施例と同一の焼結アルミナ1000gに実施例と同一の微粒水酸化アルミニウム510g（アルミナ換算重量比30wt%）を混合し、さらに実施例と同一の薬剤を27gづつ（全アルミナ分に対する重量比2wt%）添加して同様の方法で、焼成、解碎し粉末を得た。この粉末の平均粒子径は11μm *

6

*で、30μm以上の粒子の比率は2.5%であった。電子顕微鏡写真により形状を観察したが、鋭いカッティングエッジではなく球状化していた。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0017】【比較例2】比較例1で得た粉末をさらに30分追加粉碎し粉末を得た。平均粒子径は7μmで30μm以上の粒子は全体の0.5%であったが、電子顕微鏡写真により形状を観察するとカッティングエッジのある粒子が数多く見られた。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0018】【比較例3】実施例と同一の焼結アルミナ1000gに実施例と同一の微粒水酸化アルミニウム800g（アルミナ換算重量比52.0wt%）と実施例と同一の薬剤を125gづつ混合し、同一の条件で焼成、解碎した。粉末の平均粒子径は3μmで、30μm以上の粒子は全体の0.02%であった。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0019】【比較例4】比較例1で得た粉末を風力分級機（ターボクッシュファイア、日清エンジニアリング（株）製）を通し30μm以上の粒子を除く様に運転し粉末を得た。収得率は7.8%で、得られた粉末の平均粒子径は8μmであり、30μm以上の粒子の比率は、0.01%以下であった。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0020】

【表1】

| | コンパウンド粘度 (poise) | 沈降が発生するまでの日数 |
|------|---------------------|--------------|
| 実施例 | 35 | 20日以上 |
| 比較例1 | 32 | 4日 |
| 比較例2 | 105 | 9日 |
| 比較例3 | 250 | 20日以上 |
| 比較例4 | 180 | 20日以上 |

(5)

特開平5-310419

7

8

【0021】

【発明の効果】以上より明らかなように本発明の球状ランダム粒子を配合することにより、液状のゴム・プラスチック組成物の沈降分離問題並びに薄いシート状ゴム

・プラスチック組成物の放熱性低下問題が解消する等、
实用性に一段と優れたゴム・プラスチック組成物が得られた。

特開平5-310419

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成7年(1995)10月17日

【公開番号】特開平5-310419

【公開日】平成5年(1993)11月22日

【年通号】公開特許公報5-3105

【出願番号】特願平4-114986

【国際特許分類第6版】

| | | |
|------|------|-------------|
| C01F | 7/02 | D 9040-4C |
| C08K | 3/22 | KAE 7242-4J |
| | 7/18 | KCL 7242-4J |

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】上記球状アルミナの充填量の範囲は、重量比で8.0~9.2%までが望ましい。8.0%未満では、 $8.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上の熱伝導率が得られず、9.2%を超えると、配合物の可塑流動性が不足し、成形が困難になるからである。なお配合物中には、本発明の主旨を損なわない範囲で難燃剤、アルミナ以外のフィラー、滑剤、離型剤、着色剤を添加することは自由である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものでない。

【実施例】市販の焼結アルミナ粉碎品(昭和電工(株)製SRW-1500F、平均粒子径10μm)1000gに微粒の水酸化アルミ(昭和電工(株)製H-42M、平均粒子径1μm)を305.8g(アルミナ換算重量比、2.00wt%)添加し、さらに無水フローティングアルミニウムと、硼酸をそれぞれ60g(全アルミナ分に対する重量比2wt%)を添加しよく混合した後、1450°C

で3時間焼成し、焼成物を得た。これを振動ポールミル(川崎重工業(株)製SMO-6アルミナボールとアルミナの比率10)にて30分解碎し、得られた解碎物の粒度を測定した。平均粒子径は8μmで、30μmより大きい粒子は全体の0.03%であった。また、電子顕微鏡写真により形状を観察したが鋭いカッティングエッジはなく球状化していた。この粉碎粉をシリコーンオイル(信越化学工業(株)製KF-96、50cp)100gに対し500gの割合で混合し、オイルコンパウンド(液状組成物)を作成した。表1に示す通りこの時のコンパウンドの粘度は、35poiseであった。また、このコンパウンドをガラス容器に移しかえ、室温で20日保持したが、最下部への沈降は認められなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】【比較例4】比較例1で得た粉末を風力分级機(ターボクラッシャイヤー、日清エンジニアリング(株)製)を通し30μm以上の粒子を除く様に運転し粉末を得た。收得率は7.8%で、得られた粉末の平均粒子径は8μmであり、30μm以上の粒子の比率は、0.01%以下であった。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-310419
(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl. C01F 7/02
C08K 3/22
C08K 7/18

(21)Application number : 04-114986 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK
(22)Date of filing : 07.05.1992 (72)Inventor : OGAWA JUN

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE AND SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE-COMPOUNDED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the method for producing spherical corundum particles having no cutting edge, and to improve the quality of a high heat-conductive rubber.plastic composition by compounding the spherical corundum particles.

CONSTITUTION: The ground product of electromelted alumina is mixed with a halide compound and a boron compound and furthermore with aluminum hydroxide in an amount of 100–300wt.% (converted into alumina) based on the electromelted alumina, subjected to a heating treatment at 1000° C to 1550° C, and subsequently crashed to produce the spherical corundum particles having the maximum single particle diameter of ≤35μm, an average particle diameter of 5–15μm and not having a cutting edge. The addition of the spherical corundum particles to a rubber.plastic composition in a weight ratio of 80–92% permits to reduce the precipitative separation of a liquid high heat-conductive rubber.plastic composition on its storage and to improve the adhesivity of a sheet-like rubber.plastic composition, etc.